

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平5-39417

(43)公開日 平成5年(1993)2月19日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 8 L 81/02
C 0 8 K 3/30
7/02

識別記号 L R G
府内整理番号 7167-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全5頁)

(21)出願番号 特願平3-196580

(22)出願日 平成3年(1991)8月6日

(71)出願人 390006323

ポリプラスチックス株式会社
大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

(72)発明者 仁藤 敏克

静岡県富士市今泉3-12-11

(72)発明者 鈴木 克利

静岡県富士市厚原1517-19

(74)代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54)【発明の名称】 着色ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】調色に伴う機械的物性の低下を抑制し、機械的物性の優れた白色系の纖維強化ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) ポリアリーレンサルファイド樹脂 100重量部に対し、

(B) 纖維状充填材を5~200重量部

(C) 顔料として硫化亜鉛を0.05~5重量部

配合してなることを特徴とする着色ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) ポリアリーレンサルファイド樹脂 100重量部に対し、

(B) 繊維状充填材を5~200重量部

(C) 顔料として硫化亜鉛を0.05~5重量部

配合してなることを特徴とする着色ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。

【請求項2】纖維状充填材(B)がガラス纖維である請求項1記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。

【請求項3】更に(D)成分として粉粒状充填材及び/又は板状充填材、(A)成分 100重量部に対し5~200重量部配合してなることを特徴とする請求項1又は2記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、機械的強度が改良された着色ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、電気・電子機器部品材料、自動車機器部品材料、化学機器部品材料には、高い耐熱性でかつ耐化学薬品性を有し、なおかつ難燃性の熱可塑性樹脂が要求されてきている。ポリフェニレンサルファイド(以下PPSと略す)に代表されるポリアリーレンサルファイド(以下PASと略す)樹脂もこの要求に応える樹脂の一つであり、特にガラス纖維の如き無機の纖維状強化剤を配合したPAS樹脂組成物は優れた機械的強度を有し、対コスト物性比が良いこともあって需要を伸ばしている。最近、この樹脂が市場に広まるにつれ、機械的物性、耐熱性、耐薬品性等の機能以外に、成形品の外観を整え、また識別を容易にし、光の反射性能向上等のために、白色をはじめとした種々の色調の着色品に対する要求が出てきている。特に白色顔料は、白色に調色する場合は勿論、他の色調に調色する場合にも複合顔料の成分としてその調色には欠くことのできない顔料である。一般にこのような目的に用いられる白色系顔料として、酸化チタンがよく知られている。酸化チタンは隠蔽力に優れ、少量でも極めて鮮明な白色度を呈すため、PAS樹脂にも専ら使用されている。ところが、PAS樹脂、特に纖維強化されたPAS樹脂に酸化チタンを添加すると、成形品の引張強さ、引張伸び、曲げ強度、衝撃強度等の機械的強度を著しく阻害し低下させるという望ましくない現象を呈し、特に本来、引張伸びと衝撃強度の要求のきびしいPAS樹脂成形品におけるかかる障害はその用途を制限し、その改善が強く望まれている。白色系色調を付与する無機物質としては、酸化チタン以外にも例えば金属の炭酸塩、硫酸塩、酸化物等多く存在し、白色の調色はある程度可能であるが、これらの無機物は隠蔽力が劣り、酸化チタンに比べて極めて多量に添加する必要があり、

その結果、機械的特性に悪影響を及ぼすと共に、色調によっては添加量の如何にかかわらず調色不可能な場合も多かった。このようなことから、必要十分な隠蔽力を持ち、機械物性の低下が少ない白色顔料の開発が望まれている。本発明はかかる調色に伴う機械的物性の低下を抑制し、機械的物性の優れた白色系の纖維強化PAS樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者等はこのような

10 現状に鑑み、酸化チタンのようにPAS樹脂の機械的特性を阻害することなく、しかも隠蔽力が大きくて少量でも十分な着色、調色効果を有する白色系顔料について鋭意検討した結果、多くの白色系無機物質、顔料の中で硫化亜鉛が纖維強化PAS樹脂組成物において特に有効であることを見出すに至り、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、

(A) PAS樹脂 100重量部に対し、

(B) 繊維状充填材を5~200重量部

(C) 顔料として硫化亜鉛を0.05~5重量部

20 配合してなることを特徴とする着色PAS樹脂組成物である。

【0004】本発明の組成物における(A)成分としてのPAS樹脂は、主として繰り返し単位(-Ar-S-) (但しArはアリーレン基)で構成されたものである。アリーレン基(-Ar-)としては、例えば、p-フェニレン基、m-フェニレン基、o-フェニレン基、置換フェニレン基(但し置換基はアルキル基、好ましくはC₁~C₅のアルキル基、又はフェニル基)、p, p'-ジフェニレンスルfonyl基、p, p'-ビフェニレン基、p, p'-ジフェニレンエーテル基、p, p'-ジフェニレンカルボニル基、ナフタレン基などである。この場合、前記のアリーレン基から構成されるアリーレンサルファイド基の中で、同一の繰り返し単位を用いたポリマー、即ちホモポリマーを用いることができ、また組成物の加工性という点から、異種繰り返し単位を含んだコポリマーが好ましい場合もある。ホモポリマーとしては、アリーレン基としてp-フェニレン基を用いた、p-フェニレンサルファイド基を繰り返し単位とする実質上線状のPPSが特に好ましく用いられる。また、コポリマーとしては、前記のアリーレン基からなるアリーレンサルファイド基の中で、相異なる2種以上の組み合わせが使用できるが、中でもp-フェニレンサルファイド基を主とし、m-フェニレンサルファイド基を含む組み合わせが特に好ましく用いられる。この中でp-フェニレンサルファイド基を60モル%以上、より好ましくは70モル%以上含む実質上線状のものが耐熱性、成形性、機械的特性等の物性上の点から適当である。この場合、成分の繰り返し単位がランダム状のものより、ブロック状に含まれているもの(例えば特開昭61-14228号公報に記載のもの)

40 が、加工性が良く、且つ耐熱性、機械的物性も優れてお

50

り、好ましく使用できる。かかるポリマーは一般に特開昭61-7332号公報又は同61-66720号公報等の方法により、2官能性モノマーから縮合によって得られる実質的に線状構造の高分子量ポリマー、又はモノマーの一部分として3個以上の官能基を有するモノマーを混合併用して重合した架橋PAS樹脂、又はこれを前記の線状ポリマーにブレンドした配合樹脂も用いることができ好適である。併し、低分子量（例えば310°Cで150ポイズ以下）のPAS、又はこれを酸化架橋又は熱架橋して増粘したPASは色調が不安定で、黒褐色を呈し、調色、特に白色系調色が困難で、多量の白色顔料を要し、材料として好ましくない。

【0005】本発明の組成物に用いられる（B）成分の纖維状充填材は、熱可塑性樹脂に一般に用いられる充填材であればいずれも使用可能である。例えば、ガラス纖維、アスベスト纖維、カーボン纖維、シリカ纖維、シリカ・アルミナ纖維、ジルコニア纖維、窒化硼素纖維、窒化硅素纖維、硼素纖維、チタン酸カリウム纖維、硼酸アルミニウム纖維、さらにステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属の纖維状物などの無機質纖維状物質があげられる。特に代表的な纖維状充填材は、ガラス纖維又はカーボン纖維である。なおポリアミド、フッ素樹脂、アクリル樹脂などの高融点有機質纖維状物質も使用することができる。これらの纖維状充填材は、2種以上併用することもできる。かかる纖維状充填材の使用量は、一般にはPAS樹脂100重量部に対して5～200重量部が望ましく、これより少い場合は強化材としての効果が少なく、機械的物性や熱変形温度が低くなり好ましくない。また200重量部を越えると成形時の溶融粘度が高くなり、できた成形品も纖維による配向が強く、機械的物性の異方性が高くなりすぎるため好ましくない。好ましくは10～150重量部である。これらの充填材は、組成物の機械的強度を向上するため、あらかじめ収束剤又は表面処理剤で処理しておくことも望ましく行われる。この処理剤としては、エポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物等があげられる。

【0006】本発明の組成物における（C）成分の硫化亜鉛は、白色の粉体で、天然では閃亜鉛鉱として産出する。また、硫酸亜鉛溶液や酢酸酸性の亜鉛塩溶液に硫化アンモニウムや硫化水素を反応させてつくることができる。本発明では天然物、合成分のいずれも使用することができ、特に本発明の目的には、白色度の高い、高度の比屈折率を備えた、隠蔽力の高いものが望ましく、この観点から微粒子状であるのが望ましい。そのなかでも特に、粒子の平均径は10μm以下のものが望ましく、好ましくは5μm以下であり、更に好ましくは2μm以下である。添加する硫化亜鉛の配合量はPAS樹脂100重量部に対して0.05～5重量部が望ましく、0.05重量部未満では白色顔料として樹脂の色相を隠蔽する効果が少ない

ため望ましくなく、5重量部を越えると機械物性が低下し、本発明の目的を達成できなくなるため望ましくない。特に本発明の特徴である、白色度と機械的物性のバランスがとれた添加量は0.1～4重量部の範囲である。かかる硫化亜鉛が特にPAS樹脂と纖維状強化材よりなる組成物において酸化チタン等にみられない強度保持効果を有する理由は十分明確ではないが、纖維状強化材との共存系において顕著であることから、強化材と何らかの相互作用を呈するものと解される。

10 【0007】次に本発明の組成物においては、特に必須成分ではないが、目的により粉粒状充填材及び／又は板状充填材（D）を用いることができる。これらを配合することにより、機械物性のバランスがとれ、特に纖維状充填材によるそり、変形を防ぐために有効である。この中で、粉粒状充填材としては、カーボンブラック、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、硅酸カルシウム、硅酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレー、硅藻土、ウォラストナイトのごとき硅酸塩、酸化鉄、酸化亜鉛、アルミナの如き金属の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムの如き金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き金属の硫酸塩、その他炭化硅素、窒化硅素、窒化硼素、各種金属粉末等があげられる。また、板状充填材としてはマイカ、ガラスフレーク、各種の金属箔等があげられる。これらの充填材は1種又は2種以上併用することもできる。これらの充填材に対しても（B）成分と同様に、組成物の機械的強度を向上するため、あらかじめ収束剤又は表面処理剤で処理しておくことが望ましく行われる。この処理剤としては、エポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物等があげられる。

（D）成分の粉粒状充填材及び／又は板状充填材の使用量は、PAS樹脂100重量部あたり5～200重量部であり、好ましくは150重量部以下である。過大であると成形加工性を害し、また韌性が低下し好ましくない。

【0008】本発明の組成物には、さらに調色のために、必要ならば硫化亜鉛以外の顔料や染料を配合して、任意の色調に調製することができる。また、一般に熱可塑性樹脂に添加される公知の物質、即ち各種安定剤類、帶電防止剤、難燃剤、潤滑剤及び結晶化促進剤、結晶核剤等も必要に応じ適宜添加することができる。

【0009】本発明の樹脂組成物は、一般に合成樹脂組成物の調製に用いられる設備と方法により調製することができる。即ち必要な成分を混合し、1軸又は2軸の押出機を使用して混練し、押出して成形用ペレットとすることができる。

【0010】また、特に硫化亜鉛の添加方法については、押出機に樹脂その他の成分と共に添加して溶融混練する以外に、樹脂組成物ペレットと硫化亜鉛を混合し、樹脂ペレット表面に硫化亜鉛を付着させて直接成形加工する方法や、高濃度のマスター・バッチペレットとし、成

形加工前に加えて混合、成形加工し、目的の色調の成形品を得る方法等、何れにてもよい。

【0011】このようにして得た材料ペレットは射出成形、押出成形、真空成形、圧縮成形等、一般に公知の熱可塑性樹脂の成形法を用いて所望の成形品とすることができる。最も好ましいのは射出成形である。

【0012】

【実施例】

実施例1～7及び比較例1～8

表1に示す様に、(A)成分として、ポリフェニレンサルファイド樹脂(PPS)(呉羽化学工業社製、商品名「フォートロンKPS」)に対し、(C)成分として硫化亜鉛を表1に示す添加量加え、ヘンシェルミキサーで2分間混合した。次いでさらに(B)成分として纖維状充填材を表1に示す量加え、必要に応じ(D)成分とし

10

て粉粒状無機充填材を表1に示す量加えてブレンダーで30秒間混合した。これをシリンダー温度310°Cの押出機で溶融混練し、ポリフェニレンサルファイド樹脂組成物のペレットをつくった。このペレットを用い、射出成形機でシリンダー温度320°C、金型温度150°C、ASTM試験片を成形し、引張強さ、引張伸び、曲げ強度、曲げ弾性率、アイソツト衝撃強度を測定した。また、同じ成形条件で5mm×5mm×2mmの平板を成形し、日本電色社製の色差計Z-300Aを用いて白色度L値を測定した。又、比較のため、顔料を加えない場合及び白色顔料として硫化亜鉛(C)の代わりに通常の酸化チタンを加えた場合についても同様の試験を行った。これらの結果を表1に示す。

【0013】

【表1】

P P S (重量部)	組成				機械物性評価					
	(A) 成分		(B) 成分		(C) 成分		(D) 成分		色相	
	繊維状充填材	重量部	顔料	重量部	無機充填材	重量部	種類	重量部		
実施例1	100	ガラス繊維 70	硫化亜鉛 0.1	—	—	1820	1.7	132000	9.6	44.7
実施例2	100	ガラス繊維 70	”	1	—	1800	1.6	131000	9.4	43.1
実施例3	100	ガラス繊維 70	”	2	—	1790	1.6	131000	9.3	42.9
実施例4	100	ガラス繊維 70	”	4	—	1750	1.6	131000	9.0	41.0
比較例1	100	”	70	—	—	—	—	132000	9.7	45.1
比較例2	100	”	70	酸化チタン 2	—	—	—	127000	5.3	26.9
実施例5	100	”	200	硫化亜鉛 2	—	—	—	246000	7.8	24.3
比較例3	100	”	200	—	—	—	—	1590	1.3	249000
比較例4	100	”	200	酸化チタン 2	—	—	—	1180	0.9	245000
実施例6	100	”	100	硫化亜鉛 2	炭酸カリウム 100	—	—	1380	1.0	200000
比較例5	100	”	100	—	—	”	100	1450	1.1	201000
比較例6	100	”	100	酸化チタン 2	”	”	100	1150	0.8	199000
実施例7	100	”	100	硫化亜鉛 2	タルク 100	—	—	1020	0.7	210000
比較例7	100	”	100	—	—	”	100	1050	0.7	210000
比較例8	100	”	100	酸化チタン 2	”	”	100	890	0.5	208000

【0014】

【発明の効果】前述の説明及び実施例から明らかな様に、本発明の硫化亜鉛による着色P A S樹脂組成物は、酸化チタンの如き従来の白着色顔料を使用したP A S樹脂組成物に比べ、白色度は同等に高い上に、従来欠点となっていた機械的物性が著しく改善された成形品が得ら*

*れる。このため、物性を害することなく、顔料で任意の色に調色することができ、外観を整え、また部品の識別等の目的にも有効であって、電子部品分野のコネクター用途等において、ピン圧入割れを防ぐ高韌性の着色P A S樹脂組成物として重用される。